

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **2003082138 A**

(43) Date of publication of application: **19.03.2003**

(51) Int. Cl. **C08J 7/06**
// C08L 25:06, C08L 77:00

(21) Application number: **2001274447**

(22) Date of filing: **11.09.2001**

(71) Applicant: **DAICEL POLYMER LTD**

(72) Inventor: **TAI TOSHIHIRO**
SOTOZAKI IPPEI

(54) **PLATED RESIN MOLDING**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a plated resin molding which has a plating layer with high bond strength although it has not been subjected to etching

with chromic acid.

SOLUTION: The plated resin molding comprises a molded resin containing a polyamide resin and a styrene resin, having a metal plating layer on the surface, and not subjected to etching with an acid containing a heavy metal.

COPYRIGHT: (C)2003,JPO

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2003-82138
(P2003-82138A)

(43)公開日 平成15年3月19日(2003.3.19)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マ-ト*(参考)
C 0 8 J 7/06	C F G C E T	C 0 8 J 7/06	C F G Z 4 F 0 0 6 C E T
// C 0 8 L 25:06 77:00		C 0 8 L 25:06 77:00	

審査請求 未請求 請求項の数13 O L (全 6 頁)

(21)出願番号 特願2001-274447(P2001-274447)
(22)出願日 平成13年9月11日(2001.9.11)

(71)出願人 501041528
ダイセルポリマー株式会社
東京都千代田区霞が関3-2-5 霞が関
ビル16階
(72)発明者 田井 利弘
大阪府堺市常磐町1-1-2
(72)発明者 外崎 一平
大阪府富田林市西坂持7-6-7
(74)代理人 100063897
弁理士 古谷 馨 (外4名)
Fターム(参考) 4F006 AA15 AA38 AB73 BA15 CA04
DA02

(54)【発明の名称】 メッキ樹脂成形体

(57)【要約】

【課題】 クロム酸によるエッチング処理を経ていないが、メッキ層の密着強度が高いメッキ樹脂成形体の提供。

【解決手段】 ポリアミド系樹脂とスチレン系樹脂とを含有する樹脂成形体の表面に金属メッキ層を有するメッキ樹脂成形体であり、樹脂成形体が重金属を含む酸によるエッチング処理がされていないものであるメッキ樹脂成形体。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリアミド系樹脂とスチレン系樹脂とを含有する樹脂成形体の表面に金属メッキ層を有するメッキ樹脂成形体であり、樹脂成形体が重金属を含む酸によるエッチング処理がされていないものであるメッキ樹脂成形体。

【請求項2】 樹脂成形体が界面活性剤及び／又は凝固剤を含有するものである請求項1記載のメッキ樹脂成形体。

【請求項3】 界面活性剤が乳化重合に用いる乳化剤を含むものである請求項2記載のメッキ樹脂成形体。

【請求項4】 ポリアミド系樹脂がPA6、PA66、PA6／66である請求項1～3のいずれか1記載のメッキ樹脂成形体。

【請求項5】 スチレン系樹脂が、ABS樹脂、AS樹脂、酸変性AS樹脂、酸変性ABS樹脂から選ばれるものである請求項1～4のいずれか1記載のメッキ樹脂成形体。

【請求項6】 ポリアミド系樹脂の含有量が90～10質量％で、スチレン系樹脂の含有量が10～90質量％である請求項1～5のいずれか1記載のメッキ樹脂成形体。

【請求項7】 樹脂成形体と金属メッキ層との密着強度(JIS H8630)の最高値が10kPa以上である請求項1～6のいずれか1記載のメッキ樹脂成形体。

【請求項8】 自動車部品用途である請求項1～7のいずれか1記載のメッキ樹脂成形体。

【請求項9】 ポリアミド系樹脂とスチレン系樹脂を含む樹脂成形体を脱脂処理する工程と、無電解メッキ工程とを具備しており、重金属を含む酸によるエッチング工程を含まないメッキ樹脂成形体の製造法。

【請求項10】 ポリアミド系樹脂とスチレン系樹脂を含む樹脂成形体を脱脂処理する工程と、無電解メッキ工程との間に、少なくとも触媒付与液で処理する工程を具備する請求項9記載のメッキ樹脂成形体の製造法。

【請求項11】 ポリアミド系樹脂の含有量が90～10質量％で、スチレン系樹脂の含有量が10～90質量％である請求項9又は10記載のメッキ樹脂成形体の製造法。

【請求項12】 メッキ樹脂成形体が、樹脂成形体と金属メッキ層との密着強度(JIS H8630)の最高値が10kPa以上である請求項9～11のいずれか1記載のメッキ樹脂成形体の製造法。

【請求項13】 メッキ樹脂成形体が自動車部品用途である請求項9～12のいずれか1記載のメッキ樹脂成形体の製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、メッキ強度が高いメッキ樹脂成形体と、エッチング工程が不要となるメッ

キ樹脂成形体の製造法に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】自動車を軽量化する目的から、自動車部品としてABS樹脂やポリアミド樹脂等の樹脂成形体が使用されており、この樹脂成形体に高級感や美感を付与するため、銅、ニッケル等のメッキが施されている。

【0003】従来、ABS樹脂等の成形体にメッキを施す場合、樹脂成形体とメッキ層との密着強度を高めるため、脱脂工程の後に樹脂成形体を粗面化するエッチング工程が必須である。例えば、ABS樹脂成形体やポリプロピレン成形体をメッキする場合、脱脂処理の後に、クロム酸浴(三酸化クロム及び硫酸の混液)を用い、65～70℃、10～15分でエッチング処理する必要がある。このため、6価のクロム酸イオンを3価のイオンに還元した後に中和沈殿させる処理が必須となり、廃水処理時の問題がある。

【0004】このように現場での作業時の安全性や廃水による環境への影響を考慮すると、クロム浴を使用したエッチング処理をしないことが望ましいが、その場合には、ABS樹脂等から得られる成形体へのメッキ層の密着強度を高めることができないという問題がある。

【0005】本発明は、樹脂成形体とメッキ層の密着強度が高く、外観も美しいメッキ樹脂成形体と、クロム酸等によるエッチング処理を不要とすることができる、前記メッキ樹脂成形体の製造法を提供することを課題とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者は、ポリアミド系樹脂とスチレン系樹脂とを含有する樹脂成形体にするごとで、クロム酸のような重金属を含む酸によるエッチング処理なしでも樹脂成形体とメッキ層との密着強度を高められること、更には樹脂成形体中に付加成分を含有させることで、前記密着強度を飛躍的に高められることを見出し、本発明を完成した。

【0007】本発明は、上記課題の解決手段として、ポリアミド系樹脂とスチレン系樹脂とを含有する樹脂成形体の表面に金属メッキ層を有するメッキ樹脂成形体であり、樹脂成形体が重金属を含む酸によるエッチング処理がされていないものであるメッキ樹脂成形体を提供する。

【0008】また本発明は、上記課題の他の解決手段として、ポリアミド系樹脂とスチレン系樹脂を含む樹脂成形体を脱脂処理する工程と、無電解メッキ工程とを具備しており、重金属を含む酸によるエッチング工程を含まないメッキ樹脂成形体の製造法を提供する。

【0009】

【発明の実施の形態】本発明のメッキ樹脂成形体は、ポリアミド系樹脂とスチレン系樹脂とを含有する樹脂成形

体の表面に、金属メッキ層を有するメッキ樹脂成形体であり、樹脂成形体がクロム酸等の重金属を含む酸によるエッチング処理がされていないものである。

【0010】樹脂成形体を構成するポリアミド系樹脂は、ジアミンとジカルボン酸とから形成されるポリアミド樹脂及びそれらの共重合体である。例えば、ナイロン66、ポリヘキサメチレンセバカミド（ナイロン6・10）、ポリヘキサメチレンドデカナミド（ナイロン6・12）、ポリドデカメチレンドデカナミド（ナイロン1212）、ポリメタキシリレンアジバミド（ナイロンMXD6）、ポリテトラメチレンアジバミド（ナイロン46）及びこれらの混合物や共重合体；ナイロン6/66、6T成分が50モル%以下であるナイロン66/6T（6T：ポリヘキサメチレンテレフタラミド）、6I成分が50モル%以下であるナイロン66/6I（6I：ポリヘキサメチレンイソフタラミド）、ナイロン6T/6I/66、ナイロン6T/6I/610等の共重合体；ポリヘキサメチレンテレフタルアミド（ナイロン6T）、ポリヘキサメチレンイソフタルアミド（ナイロン6I）、ポリ（2-メチルペンタメチレン）テレフタルアミド（ナイロンM5T）、ポリ（2-メチルペンタメチレン）イソフタルアミド（ナイロンM5I）、ナイロン6T/6I、ナイロン6T/M5T等の共重合体が挙げられ、そのほかアモルファスナイロンのような共重合ナイロンでもよく、アモルファスナイロンとしてはテレフタル酸とトリメチルヘキサメチレンジアミンの重縮合物等を挙げることができる。

【0011】更に、環状ラクタムの開環重合物、アミノカルボン酸の重縮合物及びこれらの成分からなる共重合体、具体的には、ナイロン6、ポリ- ω -ウンデカナミド（ナイロン11）、ポリ- ω -ドデカナミド（ナイロン12）等の脂肪族ポリアミド樹脂及びこれらの共重合体、ジアミン、ジカルボン酸とからなるポリアミドとの共重合体、具体的にはナイロン6T/6、ナイロン6T/11、ナイロン6T/12、ナイロン6T/6I/12、ナイロン6T/6I/610/12等及びこれらの混合物を挙げることができる。

【0012】ポリアミド系樹脂としては、上記の中でもPA（ナイロン）6、PA（ナイロン）66、PA（ナイロン）6/66が好ましい。

【0013】樹脂成形体を構成するスチレン系樹脂は、スチレン及び α 置換、核置換スチレン等のスチレン誘導体の重合体を挙げることができる。また、これら単量体を主として、これらとアクリロニトリル、アクリル酸並びにメタクリル酸のようなビニル化合物及び／又はブタジエン、イソプレンのような共役ジエン化合物の単量体から構成される共重合体も含まれる。例えばポリスチレン、耐衝撃性ポリスチレン（HIPS）樹脂、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合体（ABS）樹脂、アクリロニトリル-スチレン共重合体（AS樹

脂）、スチレン-メタクリレート共重合体（MS樹脂）、スチレン-ブタジエン共重合体（SBS樹脂）等を挙げることができる。

【0014】また、ポリスチレン系樹脂として、ポリアミド系樹脂との相溶性をあげるためのカルボキシル基含有不飽和化合物が共重合されているスチレン系共重合体を含んでもよい。カルボキシル基含有不飽和化合物が共重合されているスチレン系共重合体は、ゴム質重合体の存在下に、カルボキシル基含有不飽和化合物及び必要に応じてこれらと共重合可能な他の単量体を重合してなる共重合体である。成分を具体的に例示すると、

1)カルボキシル基含有不飽和化合物を共重合したゴム質重合体の存在下に、芳香族ビニルモノマーを必須成分とする単量体あるいは芳香族ビニルとカルボキシル基含有不飽和化合物とを必須成分とする単量体を重合して得られたグラフト重合体、

2)ゴム質重合体の存在下に、芳香族ビニルとカルボキシル基含有不飽和化合物とを必須成分とする単量体を共重合して得られたグラフト共重合体、

3)カルボキシル基含有不飽和化合物が共重合されていないゴム強化スチレン系樹脂とカルボキシル基含有不飽和化合物と芳香族ビニルとを必須成分とする単量体の共重合体との混合物、

4)上記1)、2)とカルボキシル基含有不飽和化合物と芳香族ビニルとを必須とする共重合体との混合物、

5)上記1)、2)、3)、4)と芳香族ビニルを必須成分とする共重合体との混合物がある。

【0015】上記1)～5)において、芳香族ビニルとしてはスチレンが好ましく、また芳香族ビニルと共重合する単量体としてはアクリロニトリルが好ましい。カルボキシル基含有不飽和化合物は、スチレン系樹脂中、好ましくは0.1～8質量%であり、より好ましくは0.2～7質量%である。

【0016】樹脂成形体中、ポリアミド系樹脂の含有量は、好ましくは90～10質量%、より好ましくは80～20質量%、更に好ましくは70～30質量%であり、スチレン系樹脂の含有量は、好ましくは10～90質量%、より好ましくは20～80質量%、更に好ましくは30～70質量%である。

【0017】本発明のメッキ樹脂成形体は、メッキ層の密着強度を高めるため、樹脂成形体中に界面活性剤及び／又は凝固剤を含有するものが好ましい。これらの界面活性剤及び／又は凝固剤は、樹脂製造時に乳化重合を適用した場合に用いる界面活性剤（乳化剤）が樹脂中に残存しているものでもよいし、塊状重合等の乳化剤を使用しない製造法を適用した場合には、別途樹脂中に添加したものでもよい。界面活性剤及び／又は凝固剤は、樹脂の乳化重合で使用するもののほか、乳化重合で使用するもの以外のものでもよく、界面活性剤は、アニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤、ノニオン性界面活性

剤、両性界面活性剤が好ましい。

【0018】界面活性剤及び／又は凝固剤は、樹脂成形体中に20質量%以下含有されていることが好ましく、 $1.0 \times 10^{-6} \sim 20$ 質量%含有されていることがより好ましく、 $1.0 \times 10^{-2} \sim 20$ 質量%含有されていることが更に好ましい。

【0019】本発明のメッキ樹脂成形体は、樹脂成形体と金属メッキ層との密着強度（JIS H8630）は、好ましくは最高値が10kPa以上、より好ましくは最高値が50kPa以上、更に好ましくは最高値が100kPa以上、特に好ましくは最高値が150kPa以上である。

【0020】本発明のメッキ樹脂成形体の形状、メッキ層の種類、厚み等は、用途に応じて適宜選択することができ、各種用途に適用することができるが、特にバンパー、エンブレム、ホイールキャップ、内装部品、外装部品等の自動車部品用途として適している。

【0021】次に、本発明のメッキ樹脂成形体の製造法を工程毎に説明する。本発明の製造法は、脱脂処理する工程と無電解メッキ工程とを有するもので、前記2つの工程間に少なくとも触媒付与液で処理する工程を具備することが望ましく、更に必要に応じて、当業者によりなされる通常の処理工程を適宜付加することができる。

【0022】まず、ポリアミド系樹脂とスチレン系樹脂を含む樹脂成形体を脱脂処理する。なお、樹脂成形体は射出成形等の公知の方法により、用途に適した所望形状に成形して得る。

【0023】脱脂処理は、水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム等のアルカリ又は硫酸、炭酸等の酸を含有する界面活性剤水溶液により行う。本発明では、この脱脂処理後、無電解メッキ工程又は他の工程に移行することができ、メッキ層の密着強度を高めるための粗面化処理となるクロム酸等の重金属を含む酸によるエッチングエッチング工程は不要である。

【0024】脱脂処理後、例えば、水洗工程、触媒付与液で処理する工程、水洗工程、活性化液で処理する工程（活性化工程）及び水洗工程を行うことができる。なお、触媒付与液で処理する工程と活性化液で処理する工程は、同時に行うことができる。

【0025】触媒付与液による処理は、例えば、塩化錫（ $20 \sim 40 \text{ g l}^{-1}$ ）の35%塩酸溶液（ $10 \sim 20 \text{ m g l}^{-1}$ ）中、室温で1～5分程度浸漬する。活性化液による処理は、塩化パラジウム（ $0.1 \sim 0.3 \text{ g l}^{-1}$ ）の35%塩酸溶液（ $3 \sim 5 \text{ m l}^{-1}$ ）中、室温で1～2分浸漬する。

【0026】その後、1回又は2回以上の無電解メッキ工程を行う。メッキ浴は、ニッケル、銅、コバルト、ニッケル-コバルト合金、金等と、ホルマリン、次亜リン酸塩等の還元剤を含むものを用いることができる。メッキ浴のpHや温度は、使用するメッキ浴の種類に応じて

選択する。

【0027】無電解メッキ後に更にメッキ処理をする場合、酸又はアルカリによる活性化処理の後、銅等による電気メッキ工程を付加することもできる。

【0028】

【実施例】以下に、実施例に基づいて本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例によって限定されるものではない。なお、実施例及び比較例で行ったメッキ層の密着性試験と、使用した成分の詳細は下記のとおりである。

（1）メッキ層の密着性試験

実施例及び比較例で得られたメッキ樹脂成形体を用い、JIS H8630附属書6に記載された密着試験方法により、樹脂成形体と金属メッキ層との密着強度（最高値）を測定した。

（2）使用成分

（A）成分：ポリアミド

（A-1）標準分子量ポリアミド6（数平均分子量16,000）

（B）成分：塊状重合スチレン系樹脂

（B-1）スチレン量75質量%、アクリロニトリル25質量%

（B-2）スチレン量60質量%、アクリロニトリル20質量%、ゴム量20質量%

（C）成分：乳化重合スチレン系樹脂

（C-1）スチレン量75質量%、アクリロニトリル25質量%

（C-2）スチレン量60質量%、アクリロニトリル20質量%、ゴム量20質量%

（C-3）スチレン量45質量%、アクリロニトリル15質量%、ゴム量40質量%

（C-4）スチレン量30質量%、アクリロニトリル10質量%、ゴム量60質量%

（C-5）スチレン量40質量%、アクリロニトリル15質量%、ゴム量40質量%、カルボン酸量5質量%

（D）成分：界面活性剤（乳化剤）

（D-1）ロジン酸カリウム

（D-2）オレイン酸カリウム

（D-3）ラウリル酸カリウム

（D-4） α オレインスルホン酸塩（リボランPB-800：ライオン（株）製）

（D-5） α オレインスルホン酸塩（リボランPJ-400：ライオン（株）製）

実施例1～19、比較例1、2

表1に示す組み合わせと比率の組成物〔（A）、

（B）、（C）成分は質量%表示、（D）成分は、

（A）～（C）成分の合計100質量部に対する質量部表示）を用い、V型タンブラーで混合後、二軸押出機（日本製鋼製、TEX30、シリンダー温度230℃）にて熔融混練し、ペレットを得た。次に、射出成形機

(シリンダー温度240℃、金型温度60℃)により100×50×3mmの成形体を得て、この成形体を試験片として下記の工程順による無電解メッキを行い、メッキ樹脂成形体を得た。試験結果を表1、表2に示す。

(メッキ樹脂成形体の製造法)

①脱脂工程：試験片を、エースクリンA-220（奥野製薬工業（株）製）50g/L水溶液（液温40℃）に20分浸漬した。

【0029】②触媒付与工程：試験片を、35質量%塩酸150ml/Lと、キャタリストC（奥野製薬工業（株）製）40ml/L水溶液との混合水溶液（液温25℃）中に3分間浸漬した。

【0030】③第1活性化工程：試験片を、98質量%硫酸100ml/L水溶液（液温40℃）中に3分間浸漬した。

【0031】④第2活性化工程：試験片を、水酸化ナトリウム15g/L水溶液（液温40℃）中に2分間浸漬した。

【0032】⑤ニッケルの無電解メッキ工程：試験片を、化学ニッケルHR-TA（奥野製薬工業（株）製）*20

*150ml/Lと、化学ニッケルHR-TB（奥野製薬工業（株）製）150ml/Lの混合水溶液（液温40℃）に5分間浸漬した。

【0033】⑥酸活性化工程：試験片を、トップサン（奥野製薬工業（株）製）100g/L水溶液（液温25℃）に1分間浸漬した。

【0034】⑦銅の電気メッキ工程：試験片を、下記組成のメッキ浴（液温25℃）に浸漬して、120分間電気メッキを行った。

10 (メッキ浴の組成)

硫酸銅 ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) 200g/L

硫酸 (98%) 50g/L

塩素イオン (Cl^-) 5ml/L、

トッブルチナ2000MU（奥野製薬工業（株）製）5ml/L

トッブルチナ2000A（奥野製薬工業（株）製）0.5ml/L

【0035】

【表1】

		実 施 例												
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
(A)基材	(A-1)	60	70	50	30	60	60	60	60	60	60	60	60	60
(B)塊状重合スチレン系樹脂	(B-1)						10							
	(B-2)					30		30	30	30				
(C)乳化重合スチレン系樹脂	(C-1)				20									
	(C-2)										30	30	30	30
	(C-3)	30	15	40	40		20							
	(C-4)													
	(C-5)	10	15	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
(D)乳化剤	(D-1)							0.1				0.1		
	(D-2)								0.1				0.1	
	(D-3)									0.1				0.1
	(D-4)													
	(D-5)													
密着強度 (kPa)		58.8	49	49	39.2	49	49	58.8	58.8	58.8	49	58.8	58.8	58.8

【0036】

【表2】

		実 施 例						比較例	
		14	15	16	17	18	19	1	2
(A)本発明	(A-1)	60	60	60	60	60	60	100	
(B)塊状重合スチレン系樹脂	(B-1)								
	(B-2)								100
(C)乳化重合スチレン系樹脂	(C-1)								
	(C-2)								
	(C-3)								
	(C-4)	30	30	30	30	30	30		
	(C-5)	10	10	10	10	10	10		
(D)乳化剤	(D-1)		0.1						
	(D-2)			0.1					
	(D-3)				0.1				
	(D-4)					2			
	(D-5)						2		
密着強度 (kPa)		68.6	78.4	78.4	78.4	137.2	127.4	9.8	9.8

【0037】表1、2から明らかなとおり、樹脂成形体中に界面活性剤を配合することで、メッキ層の密着強度が飛躍的に向上された。

【0038】

【発明の効果】本発明のメッキ樹脂成形体は、クロム酸

等の重金属を含む酸によるエッチング処理を経ていないが、高い密着強度のメッキ層を有している。また、クロム酸等の重金属を含む酸によるエッチング処理をしないので、廃水処理が容易であり、重金属による環境汚染がない。